

拟除虫菊酯类农药对茶树害虫的生物活性与残留降解*

王运浩 万海滨 薛玉柱 夏会龙 陈宗懋

(中国农业科学院茶叶研究所, 杭州 310013)

摘要 本文报道了溴氰菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯、顺式氯氰菊酯、杀灭菊酯、功夫菊酯和二氯苯醚菊酯等七种拟除虫菊酯类农药对茶树主要害虫的杀虫效果和茶树叶片上的降解动态试验结果。上述七种拟除虫菊酯类农药对鳞翅目茶树害虫的幼虫都具有极高的毒力,但对其他害虫的活性谱则表现有差异。它们在茶树芽梢上的降解速率常数为 $0.20-0.28 \text{ 天}^{-1}$,在茶树上的半衰期为 2.5—3.5 天,明显较有机磷农药稳定。在影响降解的因素中,挥发、热分解、雨水淋洗的作用不大,由茶梢生长稀释所起的作用较为明显。鲜叶中的农药残留在加工过程中的降解率为 15—45%,平均 20%,远低于有机磷农药。成茶中的残留农药在泡茶过程中由于它们的低水溶性,因此浸出率很低,一般仅有 1—4.5%。

关键词 茶树害虫 除虫菊酯 农药残留

拟除虫菊酯类农药因具有高效和低毒的特性,在农业生产上迅速推广应用。1979年起作者等先后对七种拟除虫菊酯类农药对茶树害虫的生物活性及其在茶树上的降解动态进行了研究,现将结果报道如下。

材 料 和 方 法

1. 供试农药

2.5% 溴氰菊酯,法国 Rossel-Uclaf 公司出品;10% 联苯菊酯,美国 FMC 公司出品;10% 氯氰菊酯,美国 FMC 公司出品;2.5% 功夫菊酯,英国 ICI 公司出品;10% 二氯苯醚菊酯,江苏农药研究所出品;5% 顺式氯氰菊酯,美国 FMC 公司出品;20% 杀灭菊酯,日本住友化学公司出品。

2. 实验方法

(1) 室内生物测定

用茶尺蠖 *Ectropis obliqua* Weh. 4龄幼虫作为供试虫种,取上述农药的纯品用丙酮作溶剂配成所需浓度,用 Burkard 点滴仪将上述农药液点施在幼虫第一腹节背板,每头幼虫点施 1 微升,重复三次,每个重复 15 头,点施药液后的幼虫放在 250 毫升烧杯中,用鲜茶叶饲养,放在 25℃ 左右室温下,24 小时后检查死亡率,用丙酮液作对照。求得毒力回归式,由此得出 LD_{50} 和 LD_{95} 值。

(2) 田间生物测定

选择茶树害虫发生均匀而密度大的茶园作为试验地,分成若干小区,每小区面积在

本文于 1988 年 12 月收到。

* 马慧群、刘光明、劳晓燕同志参加部分工作。

20 米²以上, 按区组对比排列, 设重复三次。喷药期为茶尺蠖 3—4 龄幼虫期, 黑刺粉虱 *Aleurocanthus spiniferus* Quaint. 在第一代卵孵化盛期, 小绿叶蝉 *Empoasca flavescens* Fabr., 茶丽纹象蚱 *Myllocerinus aurolineatus* Voss. 及茶叶害螨 (茶短须螨 *Brevipalpus obovatus* Donn, 茶橙瘿螨 *Acaphylla theae* Watt, 茶跗线螨 *Polyphagotarsonemus latus* Banks & Ewing) 均选择在发生盛期。喷药机具采用工农 16 型背负手动喷雾器, 喷液量为每亩 100—150 升, 然后在喷药后不同日期检测虫口下降率和防治效果。

(3) 残留动态试验方法

在试验茶园中, 以一定浓度的农药稀释液均匀喷施, 喷后半小时, 按采摘标准采下鲜叶测定其原始附着量, 然后间隔一定时间采摘一芽二、三叶, 一部分直接测定, 另一部分加工成茶后测定。样品分析方法为: 称取茶样 (鲜叶 40 克, 剪碎; 成茶 10 克, 磨碎) 放入三角烧瓶, 加入 80 毫升苯 (鲜叶还需加入 30 克无水硫酸钠), 振荡提取 2 小时, 经无水硫酸钠脱水滤入梨形瓶中, 残渣再加入 60 毫升苯振荡提取 1.5 小时, 合并滤液, 用旋转薄膜浓缩器浓缩至 1—2 毫升, 经弗罗里硅土柱净化, 柱内装 8 克弗罗里硅土, 0.3 克 Darco G-60 活性炭, 两端装少许无水硫酸钠, 用正己烷-苯 (1:4) 混合溶剂预淋后, 加入样品浓缩液, 再用正己烷-苯 (1:4) 混合溶剂淋洗至 100 毫升, 浓缩定容至 10 毫升。

残留测定采用气相色谱法, 色谱仪为意大利 Fractovap 2400 T 型, Ni⁶³ 电子捕获检定器, 色谱柱长 1.3 米, 内径 3 毫米, 内装涂有 3% OV-101 的 Chromosorb. W. AW 担体, 柱温 230℃, 检定器温度 275℃。采用上述方法, 拟除虫菊酯农药的添加回收率见表 1。

表 1. 拟除虫菊酯农药的添加回收率

农 药	添加浓度 (ppm)	回收率 (%)
溴氰菊酯	0.05—1	90.3±4.1
联苯菊酯	0.1—5	93.1±3.6
氯氰菊酯	0.1—5	96.6±5.2
功夫菊酯	0.1—5	92.2±3.5
杀灭菊酯	0.1—2	95.8±4.4
二氯苯醚菊酯	0.1—1	91.2±6.3

结 果 与 分 析

1. 拟除虫菊酯类农药对茶树害虫的毒力

测定结果表明, 供试的 5 种拟除虫菊酯类农药对茶尺蠖幼虫具有非常高的杀虫效果, 其 LD₅₀ 值为 5—300 纳克/克, 比常规有机磷农药噻硫磷的 LD₅₀ 值低约 20—1000 倍; LD₉₅ 值为 25—5800 纳克/克, 比噻硫磷低约 3—800 倍。在 5 种供试的拟除虫菊酯类农药中, 以溴氰菊酯对茶尺蠖幼虫的毒力最强, 联苯菊酯次之 (表 2)。

对其他茶树害虫的生物活性测定和田间药效防治结果表明, 尽管都是拟除虫菊酯类农药, 但对不同类别的害虫具有不同的活性谱。对小绿叶蝉以联苯菊酯效果最好, 杀灭菊酯和溴氰菊酯次之; 对黑刺粉虱以溴氰菊酯和联苯菊酯最好; 对茶丽纹象蚱, 只有联苯菊

表 2 5 种拟除虫菊酯类农药对茶尺蠖幼虫的毒力比较

药剂种类	LD ₅₀ (纳克/克)	LD ₉₅ (纳克/克)	毒力比	
			LD ₅₀	LD ₉₅
溴氰菊酯	4.95±0.11	25.12±1.31	1084.87	810.54
联苯菊酯	137.47±27.89	638.68±21.93	39.06	31.88
氯氰菊酯	244.97±13.53	4714.33±15.32	21.92	4.32
杀灭菊酯	249.14±15.02	3226.90±200.20	21.55	6.31
二氯苯醚菊酯	294.21±18.74	5784.80±184.20	18.25	3.52
噉硫磷	5370.13±117.39	20360.70±163.11	1.00	1.00

酯表现有良好的效果;对茶短须螨,以联苯菊酯为最好,功夫菊酯次之;对茶橙瘿螨和茶跗线螨的防治效果,上述七种拟除虫菊酯类农药的药效均不理想,但联苯菊酯和功夫菊酯有一定程度的杀螨活性(表 3)。

表 3 各种拟除虫菊酯农药对茶树害虫的活性程度

药剂种类	鳞翅目食叶幼虫	小绿叶蝉	黑刺粉虱	丽纹象甲	茶短须螨	茶橙瘿螨
溴氰菊酯	+++	++	++	+	—	—
联苯菊酯	+++	+++	++	++	++	+
顺式氯氰菊酯	+++	++	++	+	—	—
氯氰菊酯	+++	++	++	+	—	—
功夫菊酯	+++	++	++	+	+	—
杀灭菊酯	+++	++—+++	++	+	—	—
二氯苯醚菊酯	+++	++	++	+	—	—

— 无效 + 有一定防效 ++ 有较好防效 +++ 有良好防效

2. 拟除虫菊酯类农药在茶叶中的降解

(1) 降解速率 对 7 种拟除虫菊酯类农药多年的残留研究表明,它们在茶园中的降解规律大致相似,降解速率可用一级反应的动力学方程 $c_t = C_0 e^{-Rt}$ 来表示 [c_t : t 时间的农药残留量 (ppm), C_0 : 农药原始附着量 (ppm), R : 降解速率常数(天⁻¹), t : 喷药后天数]。农药的降解速率常数 (R) 值越大,半衰期 ($t_{1/2}$) 愈短,表示农药的消解越快。试验表明,拟除虫菊酯类农药在茶树上的降解速率常数在 0.20—0.28 天⁻¹,半衰期在 2.5—3.5 天,与茶园常用有机磷农药相比,显著稳定(表 4)。

由表 4 可见,不同拟除虫菊酯农药品种的降解速率存在一定的差异,依次为:氯氰菊酯>二氯苯醚菊酯>顺式氯氰菊酯>杀灭菊酯>联苯菊酯>溴氰菊酯>功夫菊酯。这和其他生态系中的研究基本一致 (Hill, 1985)。

(2) 理化性质与降解 农药的理化性质决定了农药本身的稳定性程度,也决定了环境因素(如光照、蒸发、雨淋、生长稀释等)对农药降解的重要性程度。由于拟除虫菊酯农药的蒸气压较低 (10^{-7} — 10^{-8} 毫米汞柱、20—25℃)、热稳定性好,而在田间条件下气温变化幅度不大,因此由挥发和热解引起的损失相对较小。拟除虫菊酯类水溶解度普遍很低 (10^{-4} — 10^{-6} 克/升),所以雨淋只在喷药时和药液干涸前对农药残留有较大影响,药液干后雨水的作用很小 (Swaine, 1985)。拟除虫菊酯农药的 K_{ow} (正辛醇/水分配系数) 均大:

表 4 拟除虫菊酯类农药和主要有机磷农药在茶园中的降解速率常数 and 半衰期

药剂种类	试验用药稀释倍数	降解速率常数 (R , 天 ⁻¹)	降解半衰期 ($t_{1/2}$, 天)
溴氰菊酯	2.5%, 3000—6000	0.21	3.30
联苯菊酯	10%, 2000—4000	0.22	3.15
顺式氯氰菊酯	10%, 6000	0.24	2.89
氯氰菊酯	10%, 4000—10000	0.28	2.48
功夫菊酯	2.5%, 4000—6000	0.20	3.46
杀灭菊酯	20%, 4000—8000	0.22	3.15
二氯苯醚菊酯	10%, 3000—6000	0.26	2.66
啶硫磷	25%, 800—1000	0.50	1.39
乐果	40%, 1000—1500	0.73	0.95
杀螟硫磷	50%, 1000—1500	1.38	0.50
马拉硫磷	50%, 800—1000	1.87	0.37
敌敌畏	80%, 1000—1500	3.46	0.20

于 30000 ($\log Kow > 4.48$), 也就是在极性相中的溶解度很低, 而作为内吸性农药来讲, 一般 $\log Kow < 3.5$, 因此拟除虫菊酯类农药在茶树体内无内导作用。茶树是一种顶端生长优势非常明显的植物, 新梢的生长稀释效应对拟除虫菊酯类农药的降解起着重要的作用。作者曾以氯氰菊酯进行实验, 分别测定新梢和上层老叶中的农药残留降解动态, 结果表明, 在新梢中氯氰菊酯的降解速率常数为 0.25 天⁻¹, 而老叶上为 0.13 天⁻¹。如果忽略老叶可能存在的微弱增长的话, 那么新梢和老叶降解速率的差异即由生长稀释的作用所致。可见, 生长稀释对光、热稳定的拟除虫菊酯类农药的降解起着相当大的作用, 约占整个农药降解的 40—50%。由于拟除虫菊酯类农药的光解速率常数也很低 (陈宗懋, 1984), 因此在自然环境条件下, 尽管日光引起的降解起一定的作用, 但与有机磷农药相比, 只占有相对次要的地位。

(3) 加工过程中的降解和泡茶过程中的浸出 农药在茶树鲜叶中的降解固然是衡量农药安全性的一个重要因素, 但由于茶叶是由鲜叶加工成成茶后饮用的, 因此农药在加工过程中的降解和泡茶过程中的浸出率是必须考虑的重要因素。以往的研究 (陈宗懋等, 1981, 1983, 1986; Chen 等, 1984) 及本试验的结果均表明, 农药在鲜叶加工过程中的降解率主要取决于农药的蒸气压 (表 5)。为了解茶叶冲泡过程中农药的浸出率, 取喷药后第二天采制的成茶样品, 一部分直接测定其残留量, 另取 3 × 5 克按常规泡茶方法冲

表 5 农药的蒸气压和在加工过程中的降解率

农药种类	蒸气压(毫米汞柱)	加工降解(%)
溴氰菊酯	1.5×10^{-8} (25°C)	20—25
联苯菊酯	1.8×10^{-7} (25°C)	30
氯氰菊酯	3.2×10^{-7} (25°C)	20—25
功夫菊酯	1.5×10^{-7} (25°C)	15—20
杀灭菊酯	2.8×10^{-7} (25°C)	25
二氯苯醚菊酯	3.4×10^{-7} (25°C)	40—45
啶硫磷	3.0×10^{-4}	65
乐果	3.0×10^{-3}	68

表 6 农药的水溶解度和在泡茶过程中的浸出率

农药种类	水溶解度 (ppm)	泡茶浸出率 (%)
溴氰菊酯	<0.002	<1.0
联苯菊酯	<0.001	4.4
氯氰菊酯	0.07	1.0
功夫菊酯	<0.005	<1.0
杀灭菊酯	<0.02	1.77
二氯苯醚菊酯	<0.3	4.3
啶硫磷	17.8	12.4
乐果	2500	48.2

泡三次(每次 100 毫升沸水),合并茶汤,冷却后加入硫酸钠使其饱和,然后以 3×60 毫升二氯甲烷萃取,萃取液浓缩后经弗罗里硅土柱纯化,然后以气相色谱仪测定。测定结果表明,农药的水浸出率与在水中的溶解度相关(表 6)。由表 5 和表 6 中的数据看出,由于拟除虫菊酯农药较低的蒸气压和水中溶解度,因此其加工消解率和水中浸出率均显著低于常用有机磷农药。

讨 论

从拟除虫菊酯类农药对茶树主要害虫的杀虫效果来看,在茶叶生产中应用以主治鳞翅目害虫的幼虫,兼治茶蚜、小绿叶蝉和粉虱类害虫的农药。有的品种(如联苯菊酯)还可兼治象甲类害虫的成虫。必须指出,大多数拟除虫菊酯农药(如二氯苯醚菊酯、溴氰菊酯、杀灭菊酯等)对各种茶树害螨无杀伤力,因此在有害螨发生的茶园,应将上述拟除虫菊酯农药和杀螨剂混用,或在害螨种群密度相当高时建议先使用一次杀螨剂,然后再用联苯菊酯和功夫菊酯,以防治茶树害虫和螨类的为害。为延缓拟除虫菊酯类农药抗药性的出现,每年拟除虫菊酯类农药的使用次数以不超过二次为宜。从浙江省八十年代初起在茶叶生产中大面积推广溴氰菊酯以来,由于推荐每年使用次数不超过二次,通过监测表明,这对延缓抗药性的产生是行之有效的。

拟除虫菊酯类农药在常规使用浓度下,一般不会造成急性中毒事故。这类药剂在商品中的有效成份除杀灭菊酯为 20% 外,一般为 2.5—10%,由于此类农药高效,使用时稀释倍数大,它们在喷施后的茶叶上原始附着量很低,因此拟除虫菊酯类农药的慢性毒性较低,其 ADI 值在 0.01—0.1 毫克/公斤/天,所以相应最高残留限量也较高。这样,虽然其降解速率相对较慢,但由于上述因素,使得拟除虫菊酯类农药喷施在茶树上降解至允许残留标准所需要的时间(即安全间隔期)相对较短,一般为 5—7 天(表 7),当然,杀灭菊酯由于其原始附着量较高,因此安全间隔期长(10 天)。这类农药这种明显较短的安全间隔期,对茶树这种全年多次采摘的作物来讲是极其合适的,保证了茶树上的安全使用。更为有利的是,已降至最高残留限量标准以下叶片上的农药残留,仍可在一个较长的时间内对害虫具有致死的作用。如对溴氰菊酯的研究表明,喷施 2.5% 乳剂 6000—8000 倍稀释液后,5 天后即可采摘,而在 9 天后鲜叶上残留的农药,老熟茶尺蠖幼虫只需食入不足半张叶片的量即可达到其 LD_{50} 值。

表7 拟除虫菊酯类农药的急性毒性、ADI 值及在茶树上的安全使用标准*

农药种类	大白鼠急性口服 LD ₅₀ (毫克/公斤)	ADI 值 (毫克/公斤/天)	成茶中最高残留限量 (ppm)	安全间隔期(天)
溴氰菊酯	128—139	0.01	10	5
联苯菊酯	>2000	0.1**	5	5
氰氟菊酯	247—251	0.05	20	7
功夫菊酯	118	0.05**	20	5
杀灭菊酯	451	0.02	2	10
二氯苯醚菊酯	4000	0.05	3	3

* 数据取之《农药检定》1988 第 4 期、《农药科学与管理》1989 年第 1 期、《中国茶叶》1987 年第 6 期及国外公司提供的技术资料。

** 系根据无作用剂量推算。

参 考 文 献

- 陈宗懋等 1981 二氯苯醚菊酯(除虫精)在茶叶中残留降解的研究。昆虫学报 24: 9—16。
 陈宗懋等 1983 溴氰菊酯(DECIS)在茶叶中的残留降解。昆虫学报 26: 146—53。
 陈宗懋 1984 茶园用药安全性指标的设计。茶叶科学 4: 9—18。
 陈宗懋等 1986 啮硫磷在茶叶中的残留降解。植物保护学报 13: 205—10。
 Chen, Zongmao, M. J. Zabik, & R. A. Leavitt 1984 Comparative study of thin film photodegradative rates for 36 pesticides. I & EC Product Res. Develop. 23: 5—11.
 Hill, I. R. 1985 Pyrethroid residues in soil and aquatic environments. Pest. Sci. 16: 198—201.

THE BIOACTIVITY AND RESIDUES OF PYRETHROIDS IN TEA GARDEN

WANG YUN-HAO WEN HAI-BIN XUE YU-ZHU XIA HUI-LONG CHEN ZONG-MAO

(Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310013)

The dynamics of pyrethroid degradation on/in the tea plant and their toxicities to the main tea pest insects were studied. The pyrethroids tested included deltamethrin, cypermethrin, cis-cypermethrin, fenvalerate, cyhalothrin and permethrin. All of them showed excellent bioactivity in controlling lepidopterous larvae and some other insects in tea garden. Their degradation constants ranged from 0.20 to 0.28 day⁻¹. The half life on/in tea plant was from 2.5 to 3.5 days, thus showing higher stability than many organophosphorus pesticides. Regarding the factors affecting their degradation, the growth dilution of tea shoots played a more important role than the other factors such as evaporation, temperature and rainfall. The loss of pesticides during tea manufacturing process was in the range of 15—45%, on average 20%, which was much lower than that of organophosphorus pesticides. Very small amount of pesticide residues (1.0—4.4%) in manufactured tea was extracted into the infusion, due to their low solubility in water.

Key words tea pest insect—pyrethroid—pesticide residue